

[ logo ]

(21) Application No.: 195 12 479.0  
(22) Filed: April 4, 1995  
(43) Date Opened to Inspection: October 10, 1996

GERMAN

PATENT OFFICE

DE 195 12 479 A1

(71) Applicant:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor:

Meckel, Walter, Deg. Chem. Dr. 41488 Neuss, DE

(54) Thermally activated catalysts

(57) Improved, thermally activated catalysts for the production of polyurethane products that are foamed if need be are obtained through reaction of organic isocyanates with aliphatic and/or cycloaliphatic tertiary amines containing hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups and possibly aliphatic and/or cycloaliphatic compounds containing primary and/or secondary amino groups, whereby the ratio of the isocyanate groups of component I. to the sum of the hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups of component II. and if need be the sum of the primary and/or secondary amino groups of component III. is 0.9 : 1 to 1.1 : 1, and whereby the content of tertiary amino groups in the catalyst is at least 200 mmol per 100 g of catalyst and the softening point of the catalysts is above 50°C.

[ see drawing ]

DE 195 12 479 A1

The following representations are taken from the documents filed by the applicant

## Description

The invention pertains to new, thermally activated catalysts and their use for the production of polyurethane products that are foamed if need be.

Polyurethane systems are distinguished by the diversity of their structural components, which allow the production of cellular through dense molded parts with densities that can vary somewhat over the cross section of the molded part. Along with the typically direct structure-forming components such as long-chain polyols based on polyester or polyether, short-chain cross-linking agents based on low-molecular polyols, polyamines or water, and polyisocyanates, additives such as, for example, catalysts or surface-active compounds, are also required for the specific structure. Tertiary aliphatic amines hold a key position among the catalysts, because they are highly effective and accelerate the water reaction with polyisocyanates that is so important for the blow reactions.

However, for special effects it has proven to be necessary for this water reaction to begin in delayed fashion at first, unless a higher molecular weight has to be built up before the foaming, or for the creation of a dense edge zone from the liquid components in the molded part, this reaction takes place locally only to a subordinate extent. It is often advantageous that the full catalytic effectiveness begin in delayed fashion at first in order to insure a long filling time for filling a complex form before the actual foaming reaction proceeds.

Representing attempts in this direction are saline adducts of tertiary amine-containing catalysts with acids (e.g., US patent specification 45 82 861) or carbamates or carbon dioxide (e.g., US patent specification 44 67 089), which act in delayed fashion but have the disadvantage that within the formulations the acids are able to react with other basic components, so that at the instant of the reaction, the delayed effect comes to bear either not at all or only in small part.

Object of the present invention are new, thermally activated catalysts obtainable through the reaction of

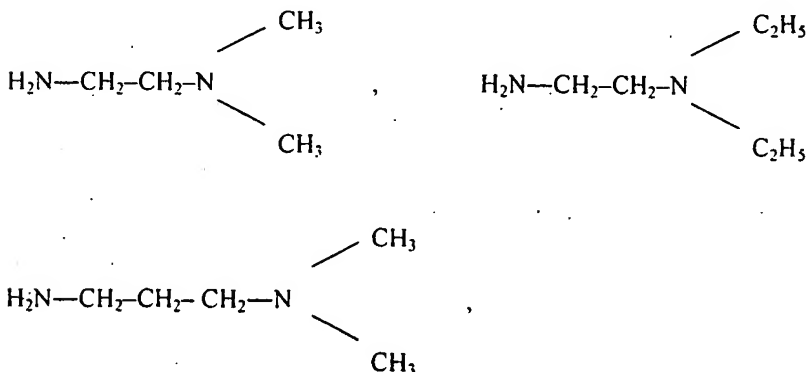
- I. organic isocyanates with
- II. aliphatic and/or cycloaliphatic tertiary amines containing hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups and possibly
- III. aliphatic and/or cycloaliphatic compounds containing primary and/or secondary amino groups,

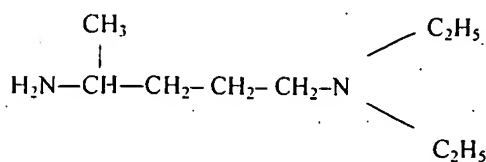
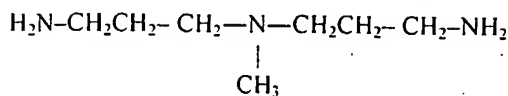
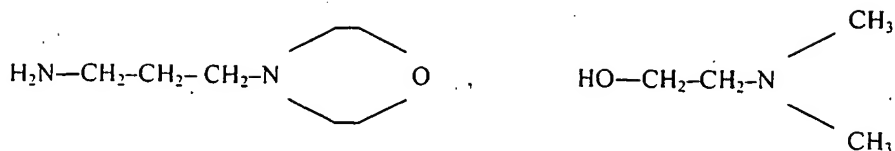
whereby the ratio of the isocyanate groups of component I. to the sum of the hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups of component II and possibly the sum of the primary and/or secondary amino groups of component III. is 0.9 : 1 to 1.1 : 1, and whereby the content of tertiary amino groups in the catalyst is at least 200 mmol per 100 g of catalyst and the softening point of the catalysts is above 50°C.

According to the invention, the ratio of the isocyanate groups of component I. to the sum of the hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups of component II. and possibly the sum of the primary and/or secondary amino groups of component III. is preferably 0.95 to 1.05 and the content of tertiary amino groups in the catalyst is preferably 350 to 600 mmol per 100 g of catalyst. The softening point of the catalysts is preferably at temperatures from 70 to 250°C.

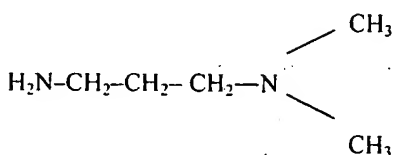
According to the invention, commercially available mono- and polyisocyanates can be used as organic isocyanates, such as methyl-, butyl- or stearyl isocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanates, toluylene diisocyanates or diisocyanatodiphenyl methanes with their polymer structures or trimers of the hexamethylene diisocyanate.

Coming into consideration as component II. are tertiary amines, in particular, those of the following formulas:

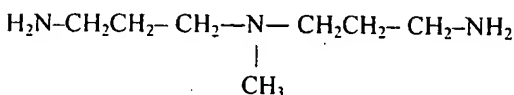




especially preferably



and



Coming into particular consideration as component III. are low-molecular amines with 2 to 6 C atoms, such as ethylene diamine, hexamethylene diamine or butylamine, preferably ethylene diamine.

The thermally activated catalysts according to the invention can be produced in that component II. is preplaced with the polyols or softeners that are common in polyurethane chemistry, and the isocyanate is added at temperatures from 20 to 50. Through cooling, the temperature is adjusted in such a way that it remains below the melting point of the adduct that is forming. It is possible, even if not preferred, to transfer the catalysts as liquids or solids within the polyol into a dispersion or suspension through intensive cooling under the effect of gravity. With the production according to the invention, it has proven to be expedient to dilute the isocyanate with additional polyol or softener immediately before it is added.

The reaction according to the invention can take place in simple mixing aggregates or in flow mixers (cf. DE unexamined patent application 25 13 815, for example).

Polyols that are commercially available in polyurethane chemistry can be used as the polyols, in particular, polyether polyols such as the commercially available polyethylene- and/or polypropylene ether polyols with an OH number 25 - 300, which are obtained through base-catalyzed reaction of ethylene- and/or propylene oxide and starters such as propylene glycol, trimethylolpropane or glycerin. Coming into consideration as the inert solvent or softener are: polypropylene carbonate and/or benzyl butyl phthalate. Preferably, polyether polyols with OH numbers from 30 to 200 are used.

The thermally activated catalysts are usually used in the form of a dispersion in the softeners or polyols mentioned above. In this regard, the solids content of the dispersions is approximately 5 to 25, preferably 10 to 20 wt.-%. With increasing solids content, high-viscosity, to some extent shear thinning dispersions are obtained. These rheological properties, which are undesirable per se, do not represent a serious impairment of the possible applications of the catalysts according to the invention, since as a rule they are used in typical quantities for catalysts of approximately 0.01 to 3 wt.-%, preferably 0.05 to 2 wt.-% of active substance (catalyst).

The catalysts according to the invention can be used for the production of PU coatings, PU adhesive connections and molded polyurethane parts in dense and preferably in foamed form. Use of the catalysts according to the invention for the production of polyurethane products that are foamed if need be is preferred.

The catalysts according to the invention can be used alone or in a mixture with other, conventional polyurethane catalysts, such as tertiary amines.

The catalysts according to the invention have the advantage that they are present at the start of the reaction as compounds that are heterogeneous and therefore limited in their effectiveness, and they dissolve and become fully active as the reaction progresses (increasing temperature). This mechanism is strengthened even more by cold molded-part temperatures, so that cellular formed parts with good surface structure can be obtained in a particular advantageous way with such catalysts.

## Examples

### Monofunctional Tertiary Amines (MA) (Component II)

- MA-1: N,N-dimethylpropylenediamine
- MA-2: N,N-dimethylethylenediamine
- MA-3: N,N-dimethyl ethanol amine
- MA-4: N,N-dimethylethylenediamine
- MA-5: 4-amino-1-diethylaminopentane

### Difunctional Tertiary Amines (DAG) (Component II)

- DA-1: Bis-(3-aminopropyl-)-methylamine

### Functional Coreactants (DC) (Component III)

- DC-1: Ethylenediamine
- DC-2: Butylamine

### Isocyanates (Component I)

- ISO-1: Stearyl isocyanate
- ISO-2: Hexamethylene diisocyanate
- ISO-3: 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane (Desmodur® W from the firm of Bayer AG)
- ISO-4: 3-isocyanate methyl-1,5,5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (IPDI)
- ISO-5: Prepolymer from 1 mol ISO-2 and 0.1 mol F-1; NCO content: 20.5%
- ISO-5 [sic]: 2,4-toluylene diisocyanate

### Liquid Media

- F-1 Polypropylene ether glycol with OH number 56
- F-2 Polyethylene ether glycol with OH number 185
- F-3 Propylene carbonate
- F-4 Benzyl butyl phthalate (Unimoll® BB from the firm of Bayer AG)

### General Production Instructions

The compounds containing tert. amino groups (MA and/or DA) are preplaced in the liquid medium (F) with the coreactants (DC) that may be being used, and the isocyanates (ISO) are dripped in at 20 to 40 °C under good mixing.

Obtained are fine-particle, to some extent shear thinning dispersions of urethanes containing tert. amino groups and/or ureas in polyols or other inert media such as polyethers or softeners.

The clarification points of the dispersions containing 10 wt.-% solids are determined on the Koflerbank.

### Products

| Catalyst | Tertiary Amine<br>(mol) | Coreactant<br>(mol) | Isocyanate<br>(mol) | Dispersion<br>Medium<br>(g) | Clarification<br>Point<br>(°C) |
|----------|-------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| K-1      | 0.533 MA-1              | —                   | 0.27 ISO-2          | 900 F-1                     | 174                            |
| K-2      | 0.533 MA-1              | —                   | 0.27 ISO-2          | 900 F-2                     | 142                            |
| K-3      | 0.533 MA-1              | —                   | 0.27 ISO-2          | 900 F-3                     | 176                            |
| K-4      | 0.533 MA-1              | —                   | 0.27 ISO-2          | 900 F-4                     | 144                            |
| K-5      | 0.465 MA-1              | —                   | 0.24 ISO-4          | 900 F-1                     | 98                             |
| K-6      | 0.572 MA-3              | —                   | 0.29 ISO-2          | 900 F-1                     | 72                             |
| K-7      | 0.44 MA-4               | —                   | 0.22 ISO-4          | 900 F-1                     | 82                             |
| K-8      | 0.413 MA-5              | —                   | 0.21 ISO-2          | 900 F-1                     | 92                             |
| K-9      | 0.33 MA-1               | 0.167 DC-1          | 0.33 ISO-2          | 900 F-1                     | >240                           |
| K-10     | 0.5 MA-4                | —                   | 0.25 ISO-2          | 900 F-1                     | 130                            |
| K-11     | 0.24 MA-4               | —                   | 0.24 ISO-1          | 900 F-1                     | 82                             |
| K-12     | 0.30 MA-1<br>0.15 DA-1  | —                   | 0.30 ISO-2          | 900 F-1                     | 218                            |
| K-13     | 0.34 DA-1               | —                   | 0.34 ISO-2          | 900 F-1                     | >260                           |
| K-14     | 0.164 DA-1              | 0.32 DC-2           | 0.33 ISO-2          | 900 F-1                     | 210                            |
| K-15     | 0.533 MA-1              | —                   | 0.27 ISO-6          | 900 F-1                     | 195                            |
| K-16     | 0.326 MA-2              | —                   | 71.2 g<br>ISO-5     | 900 F-1                     | 128                            |

### Test Procedure

#### Blank Experiment:

1020 g polypropylene ether glycol (F-1) with OH number 56 is brought to reaction with 178 g 2,4-toluylene diisocyanate at 30 and 80°C.

An NCO value A of A-30 = 6.4 and A-80 = 5.6% respectively are obtained after 50 minutes.

#### Catalyzed Experiment

As per the zero experiment, but the reaction is catalyzed with 23 milliequivalents of tert. amine in the form of MA-1.

An NCO value B of B-30 = 3.8 and B-80 = 3.2% were obtained after 50 minutes.

The reaction mixture is clear from the beginning of the reaction.

## Test Experiment

As per the zero experiment, but processed with the amount of catalyst shown in the following table. If NCO-reactive dispersing agents were to be included in the catalyst, the amount of polypropylene ether glycol was correspondingly reduced. In the case of non-reactive dispersing agents, the indicated NCO value was converted to the dispersing agent-free composition for comparison purposes.

The NCO values C-30 and C-80 shown in the table were obtained after 50 minutes.

The inhibitions are shown as the quotient of  $(C-30 - B-30)/(A-30 - B-30)$  and  $(C-80 - B-80)/(A-80 - B-80)$  respectively, multiplied by 100.

The reaction mixtures are completely cloudy at 30°C and usually clear up at temperatures of 80°C.

## Results

| Test | Catalyst (g) | 30°C      |                | 80°C      |                |
|------|--------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
|      |              | NCO Value | Inhibition (%) | NCO Value | Inhibition (%) |
| A    | —            | 6.4       | —              | 5.6       | —              |
| B    | MA-1         | 3.8       | —              | 3.2       | —              |
| C-1  | 43 K-1       | 5.8       | 77             | 3.3       | 4              |
| C-2  | 43 K-15      | 5.7       | 73             | 3.2       | 0              |
| C-3  | 43 K-3       | 5.6       | 69             |           |                |
| C-4  | 43 K-4       | 5.7       | 73             |           |                |
| C-5  | 49 K-5       | 5.2       | 55             | 3.8       | 25             |
| C-6  | 43 K-6       | 4.8       | 38             | 3.3       | 4              |
| C-7  | 52 K-7       | 4.4       | 23             |           |                |
| C-8  | 56 K-8       | 4.2       | 15             |           |                |
| C-9  | 69 K-9       | 4.8       | 38             | 3.2       | 0              |
| C-10 | 46 K-10      | 5.7       | 73             | 3.4       | 8              |
| C-11 | 94 K-11      | 5.0       | 46             | 4.0       | 33             |
| C-12 | 51 K-12      | 5.9       | 81             | 3.2       | 0              |
| C-13 | 68 K-13      | 5.7       | 73             | 3.2       | 0              |
| C-14 | 141 K-14     | 5.6       | 69             | 3.2       | 0              |

## Patent Claims

I. Thermally activated catalysts obtainable through the reaction of

I. organic isocyanates with

II. aliphatic and/or cycloaliphatic tertiary amines containing hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups and possibly

III. aliphatic and/or cycloaliphatic compounds containing primary and/or secondary amino groups,

whereby the ratio of the isocyanate groups of component I. to the sum of the hydroxyl- and/or primary and/or secondary amino groups of component II. and possibly the sum of the primary and/or secondary amino groups of component III. is 0.9 : 1 to 1.1 : 1, and whereby the content of tertiary amino groups in the catalyst is at least 200 mmol per 100 g of catalyst and the softening point of the catalysts is above 50°C.

2. Thermally activated catalysts according to Claim 1, characterized in that they are present in polyols and/or softeners in the form of suspensions.

3. Use of the catalysts according to Claims 1 and 2 for the production of polyurethane products that are foamed if need be.

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 12 479 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B01 J 31/02  
C 08 G 18/18  
// (C08G 18/18,  
101:00)

⑲ Aktenzeichen: 195 12 479.0  
⑳ Anmeldetag: 4. 4. 95  
㉑ Offenlegungstag: 10. 10. 96

DE 195 12 479 A 1

⑦ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:  
Meckel, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 41468 Neuss, DE

⑤④ Thermoaktivierbarer Katalysator

⑤⑦ Verbesserte, thermoaktivierbare Katalysatoren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanprodukten werden erhalten durch Umsetzung von organischen Isocyanaten mit Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen tertiären Aminen und gegebenenfalls primären und/oder sekundären Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Verbindungen, wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 beträgt und wobei der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator mindestens 200 mMol pro 100 g Katalysator beträgt und der Erweichungspunkt der Katalysatoren oberhalb von 50°C liegt.

DE 195 12 479 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 96 602 041/155

6/25



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, thermoaktivierbare Katalysatoren sowie deren Verwendung zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanprodukten.

Polyurethansysteme zeichnen sich durch die Vielfalt ihrer Aufbaukomponenten aus, die die Herstellung von zelligen bis kompakten Formteilen mit zum Teil variablen Dichten über den Formteilquerschnitt erlauben. Neben den typischen direkten strukturbildenden Komponenten, wie langkettige Polyole auf Polyester- oder Polyetherbasis, kurzkettige Vernetzer auf Basis niedermolekularer Polyole, Polyamine oder Wasser, und Polyisocyanate, sind Additive, wie beispielsweise Katalysatoren oder oberflächenaktive Verbindungen, für den zielgerichteten Aufbau erforderlich. Eine Schlüsselstellung unter den Katalysatoren nehmen tertiäre aliphatische Amine ein, da sie sehr wirkungsvoll sind und insbesondere die für Treibreaktionen so wichtige Wasserreaktion mit Polyisocyanaten beschleunigen.

Für besondere Effekte hat es sich aber als notwendig erwiesen, daß diese Wasserreaktion erst verzögert einsetzt, sei es, daß vor dem Aufschäumen erst ein höheres Molekulargewicht gebildet werden muß oder, daß zur Erzeugung einer kompakten Randzone aus den flüssigen Komponenten im Formteil diese Reaktion lokal nur in untergeordnetem Maße abläuft. Auch ist es oft von Vorteil, daß die volle katalytische Wirksamkeit erst verzögert einsetzt, um so zum Füllen einer komplizierten Form eine lange Füllzeit zu gewährleisten, ehe der eigentliche Schäumvorgang abläuft.

Versuche in dieser Richtung stellen salzartige Addukte von tertiärem Amin enthaltenden Katalysatoren mit Säuren (z. B. US-PS 45 82 861) oder Carbamaten bzw. Kohlendioxid (z. B. US-PS 44 67 089) dar, die verzögert wirken, aber den Nachteil aufweisen, daß in Formulierungen die Säuren mit anderen basischen Bestandteilen reagieren können, so daß im Augenblick der Reaktion die verzögerte Wirkung nicht oder nur zum geringen Teil zum Tragen kommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue, thermoaktivierbare Katalysatoren erhältlich durch Umsetzung von

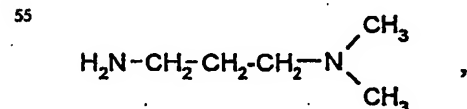
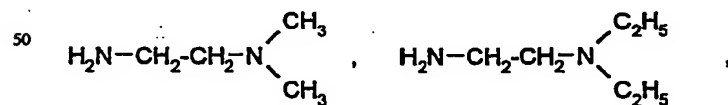
- I. organischen Isocyanaten mit
- II. Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen tertiären Aminen und gegebenenfalls
- III. primären und/oder sekundären Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Verbindungen,

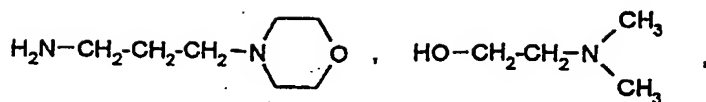
wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. 0,9 : 1 bis 1,1 : 1 beträgt und wobei der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator mindestens 200 mMol pro 100 g Katalysator beträgt und der Erweichungspunkt der Katalysatoren oberhalb von 50°C liegt.

Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. bevorzugt 0,95 bis 1,05 und der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator bevorzugt 350 bis 600 mMol pro 100 g Katalysator. Der Erweichungspunkt der Katalysatoren liegt bevorzugt bei Temperaturen von 70 bis 250°C.

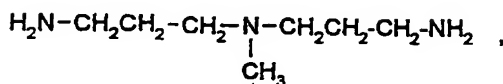
Als organische Isocyanate können erfindungsgemäß die handelsüblichen Mono- und Polyisocyanate eingesetzt werden, wie Methyl-, Butyl- oder Stearylisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Toluyldiisocyanat oder Diisocyanatodiphenylmethane mit ihren polymeren Strukturen oder Trimerisate des Hexamethyldiisocyanats.

Als Komponente II. kommen tertiäre Amine insbesondere der folgenden Formeln in Betracht

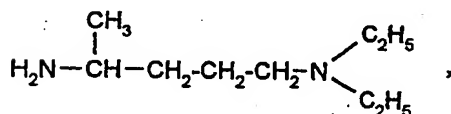




5

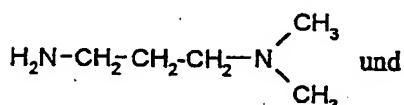


10

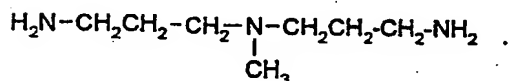


15

besonders bevorzugt



20



25

Als Komponente III. kommen insbesondere niedermolekulare Amine mit 2 bis 6 C-Atomen in Betracht, wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin oder Butylamin, bevorzugt Ethylendiamin.

30

Die erfindungsgemäßen thermoaktivierbaren Katalysatoren können hergestellt werden, indem man die Komponente II. mit den in der Polyurethanchemie üblichen Polyolen oder Weichmachern vorlegt und das Isocyanat bei Temperaturen von 20 bis 50 zugibt. Durch Kühlung wird die Temperatur so eingestellt, daß sie unterhalb des Schmelzpunktes des sich bildenden Adduktes bleibt. Möglich, wenn auch nicht bevorzugt ist es, die Katalysatoren als Flüssigkeiten oder Feststoffe im Polyol durch intensives Kühlen unter Schwerkrafteinwirkung in eine Dispersion oder Suspension zu überführen. Bei der erfindungsgemäßen Herstellung hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Isocyanat unmittelbar vor der Zugabe mit zusätzlichem Polyol oder Weichmacher zu verdünnen.

35

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in einfachen Rühraggregaten oder auch in Durchflußmischern (vgl. z. B. DE-OS 25 13 815) erfolgen.

40

Als Polyole können die in der Polyurethanchemie handelsüblichen Polyole verwendet werden, insbesondere Polyetherpolyole, wie die handelsüblichen Polyethylen- und/oder Polypropylenetherpolyole der OH-Zahl 25—300, die durch basenkatalysierte Umsetzung von Ethylen- und/oder Propylenoxid und Startern, wie Propylenglykol, Trimethylolpropan oder Glycerin erhalten werden. Als inerte Lösungsmittel oder Weichmacher kommen in Frage: Propylencarbonat und/oder Benzylbutylphthalat. Bevorzugt werden die Polyetherpolyole mit OH-Zahlen von 30 bis 200 eingesetzt.

45

Die thermoaktivierbaren Katalysatoren werden üblicherweise in Form einer Dispersion in den obengenannten Weichmachern bzw. Polyolen eingesetzt. Dabei beträgt der Feststoffgehalt der Dispersionen ca. 5 bis 25, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%. Mit zunehmendem Feststoffgehalt werden hochviskose, zum Teil strukturviskose Dispersionen erhalten. Diese an sich unerwünschten rheologischen Eigenschaften stellen keine ernsthafte Beeinträchtigung der Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Katalysatoren dar, da sie in der Regel in typischen Mengen für Katalysatoren von etwa 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% an Wirksubstanz (Katalysator) zum Einsatz kommen.

50

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zur Herstellung von PU-Beschichtungen, PU-Verklebungen und Polyurethanformteilen in kompakter und bevorzugt geschäumter Form eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von gegebenenfalls geschäumten Polyurethanprodukten.

55

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können alleine oder im Gemisch mit anderen, üblichen Polyurethankatalysatoren, wie tertiären Aminen, eingesetzt werden.

60

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen den Vorteil auf, daß sie am Anfang der Reaktion als heterogene und damit in ihrer Wirksamkeit gebremste Verbindungen vorliegen und mit fortschreitender Reaktion (zunehmender Temperatur) sich auflösen und voll wirksam werden. Dieser Mechanismus wird durch kalte Formteilmperaturen noch verstärkt, so daß mit solchen Katalysatoren in besonders vorteilhafter Weise zellige Formteile mit guter Oberflächenstruktur erhalten werden.

65

## Beispiele

### Monofunktionelle tertiäre Amine (MA) (Komponente II)

- 5 MA-1: N,N-Dimethylpropylendiamin
- MA-2: N,N-Dimethylethylendiamin
- MA-3: N,N-Dimethylethanolamin
- MA-4: N,N-Diethylethylendiamin
- MA-5: 4-Amino-1-diethylaminopentan

### Difunktionelle tertiäre Amine (DAG) (Komponente II)

DA-1: Bis-(3-aminopropyl)-methylamin

### Funktionelle Coreaktanten (DC) (Komponente III)

- 15 DC-1: Ethylendiamin
- DC-2: Butylamin

### Isocyanate (Komponente I)

- 20 ISO-1: Stearylisocyanat
- ISO-2: Hexamethylendiisocyanat
- ISO-3: 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (Desmodur® W der Fa. Bayer AG)
- 25 ISO-4: 3-Isocyanatomethyl-1,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat (IPDI)
- ISO-5: Präpolymer aus 1 Mol ISO-2 und 0,1 Mol F-1: NCO-Gehalt: 20,5%
- ISO-5: 2,4-Toluylendiisocyanat

### Flüssige Medien

- 30 F-1 Polypropylenetherglykol der OH-Zahl 56
- F-2 Polyethylenetherglykol der OH-Zahl 185
- F-3 Propylencarbonat
- F-4 Benzylbutylphthalat (Unimoll® BB der Fa. Bayer AG)

### Allgemeine Herstellvorschrift

40 Die tert.-Aminogruppen enthaltenden Verbindungen (MA und/oder DA) werden mit den eventuell mitzuverwendenden Coreaktanten (DC) im flüssigen Medium (F) vorgelegt und die Isocyanate (ISO) unter gutem Rühren bei 20 bis 40°C zugetropft.

Man erhält feinteilige, zum Teil strukturviskose Dispersionen von tert.-Aminogruppen enthaltenden Urethanen und/oder Harnstoffen in Polyolen oder anderen inerten Medien, wie Polyethern oder Weichmachern.

Auf der Koflerbank werden die Klarpunkte der 10 Gew.-% Feststoff enthaltenden Dispersionen bestimmt.

## Produkte

| Kat. | tert.-Amin<br>(Mol) | Coreak.<br>(Mol) | Isocyanat<br>(Mol) | Dispersions-<br>medium<br>(g) | Klar-<br>punkt<br>(°C) |
|------|---------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------|
| K-1  | 0,533 MA-1          | -                | 0,27 ISO-2         | 900 F-1                       | 174                    |
| K-2  | 0,533 MA-1          | -                | 0,27 ISO-2         | 900 F-2                       | 142                    |
| K-3  | 0,533 MA-1          | -                | 0,27 ISO-2         | 900 F-3                       | 176                    |
| K-4  | 0,533 MA-1          | -                | 0,27 ISO-2         | 900 F-4                       | 144                    |
| K-5  | 0,465 MA-1          | -                | 0,24 ISO-4         | 900 F-1                       | 98                     |
| K-6  | 0,572 MA-3          | -                | 0,29 ISO-2         | 900 F-1                       | 72                     |
| K-7  | 0,44 MA-4           | -                | 0,22 ISO-4         | 900 F-1                       | 82                     |
| K-8  | 0,413 MA-5          | -                | 0,21 ISO-2         | 900 F-1                       | 92                     |
| K-9  | 0,33 MA-1           | 0,167 DC-1       | 0,33 ISO-2         | 900 F-1                       | >240                   |
| K-10 | 0,5 MA-4            | -                | 0,25 ISO-2         | 900 F-1                       | 130                    |
| K-11 | 0,24 MA-4           | -                | 0,24 ISO-1         | 900 F-1                       | 82                     |
| K-12 | 0,30 MA-1           | -                | 0,30 ISO-2         | 900 F-1                       | 218                    |
|      | 0,15 DA-1           |                  |                    |                               |                        |
| K-13 | 0,34 DA-1           | -                | 0,34 ISO-2         | 900 F-1                       | >260                   |
| K-14 | 0,164 DA-1          | 0,32 DC-2        | 0,33 ISO-2         | 900 F-1                       | 210                    |
| K-15 | 0,533 MA-1          | -                | 0,27 ISO-6         | 900 F-1                       | 195                    |
| K-16 | 0,326 MA-2          | -                | 71,2 g<br>ISO-5    | 900 F-1                       | 128                    |

## Testverfahren

## Null-Versuch:

1020 g Polypropylenetherglykol (F-1) der OH-Zahl 56 werden mit 178 g 2,4-Tolylendiisocyanat bei 30 bzw. 80°C zur Reaktion gebracht.

Man erhält nach 50 Minuten einen NCO-Wert A von A-30 = 6,4 bzw. A-80 = 5,6%.

## Katalysierter Versuch

Wie Null-Versuch, aber die Reaktion wird mit 23 Milliäquivalenten tert.-Amin in Form von MA-1 katalysiert. Man erhält nach 50 Minuten einen NCO-Wert B von B-30 = 3,8 bzw. B-80 = 3,2%. Das Reaktionsgemisch ist von Beginn der Reaktion an klar.

## Testversuch

Wie Null-Versuch, jedoch wird mit der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Menge an Katalysator gearbeitet. Sollten NCO-reaktive Dispersionsmittel im Katalysator enthalten sein, so wurde die Menge Polypropylenetherglykol entsprechend verringert. Bei nichtreaktiven Dispersionsmedien wurde der angegebene NCO-Wert auf die Dispersionsmittel freie Komposition für Vergleichszwecke umgerechnet.

Man erhält nach 50 Minuten die in der Tabelle angegebenen NCO-Werte C-30 bzw. C-80.

Die Hemmung wird als mit 100 multiplizierter Quotient aus  $(C-30-B-30)/(A-30-B-30)$  bzw.  $(C-80-B-80)/(A-80-B-80)$  angegeben.

Die Reaktionsgemische sind bei 30°C durchweg trübe und klaren bei Temperaturen von 80°C meist auf.

## Ergebnis

| Test | Kat.<br>(g) | 30°C     |                | 80°C     |                |
|------|-------------|----------|----------------|----------|----------------|
|      |             | NCO-Wert | Hemmung<br>(%) | NCO-Wert | Hemmung<br>(%) |
| A    | -           | 6,4      | -              | 5,6      | -              |
| B    | MA-1        | 3,8      | -              | 3,2      | -              |
| C-1  | 43 K-1      | 5,8      | 77             | 3,3      | 4              |
| C-2  | 43 K-15     | 5,7      | 73             | 3,2      | 0              |
| C-3  | 43 K-3      | 5,6      | 69             |          |                |
| C-4  | 43 K-4      | 5,7      | 73             |          |                |
| C-5  | 49 K-5      | 5,2      | 55             | 3,8      | 25             |
| C-6  | 40 K-6      | 4,8      | 38             | 3,3      | 4              |
| C-7  | 52 K-7      | 4,4      | 23             |          |                |
| C-8  | 56 K-8      | 4,2      | 15             |          |                |
| C-9  | 69 K-9      | 4,8      | 38             | 3,2      | 0              |
| C-10 | 46 K-10     | 5,7      | 73             | 3,4      | 8              |
| C-11 | 94 K-11     | 5,0      | 46             | 4,0      | 33             |
| C-12 | 51 K-12     | 5,9      | 81             | 3,2      | 0              |
| C-13 | 68 K-13     | 5,7      | 73             | 3,2      | 0              |
| C-14 | 141 K-14    | 5,6      | 69             | 3,2      | 0              |

## Patentansprüche

1. Thermoaktivierbare Katalysatoren erhältlich durch Umsetzung von

I. organischen Isocyanaten mit

II. Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen tertiären Aminen und gegebenenfalls

- III. primären und/oder sekundären Aminogruppen enthaltenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Verbindungen,  
wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen von Komponente I. zu der Summe der Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente II. und gegebenenfalls der Summe der primären und/oder sekundären Aminogruppen der Komponente III. 0,9 : 1 bis 1,1:1 beträgt und wobei der Gehalt an tertiären Aminogruppen im Katalysator mindestens 200 mMol pro 100 g Katalysator beträgt und der Erweichungspunkt der Katalysatoren oberhalb von 50°C liegt. 5
2. Thermoaktivierbare Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Suspensionen in Polyolen und/oder Weichmachern vorliegen.
3. Verwendung der Katalysatoren nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von gegebenenfalls verschäumten Polyurethanprodukten. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65